

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-247295

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

C07F 7/18  
B01J 27/053  
B01J 27/055  
// C07B 61/00

(21)Application number : 06-040988

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1994

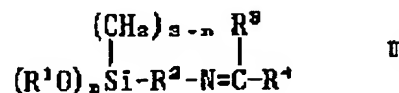
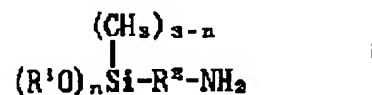
(72)Inventor : YAMATANI MASAOKI  
TAKAHASHI MASAYUKI

## (54) PRODUCTION OF ORGANOSILICON COMPOUND HAVING KETIMINE STRUCTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enable inexpensive production of an organosilicon compound having a ketimine structure, of reduced activated amino group content and low degree of oligomerization by reaction of a specific amino-functional alkoxy silane with a monocarbonyl compound in the presence of an anhydrous alkali (alkaline earth) metal sulfate.

CONSTITUTION: In the presence of an anhydrous alkali or alkaline earth metal sulfate such as anhydrous sodium sulfate) an amino-functional alkoxy silane of formula I (R<sup>1</sup> is a monovalent hydrocarbon of 1 to 4 carbon atoms; R<sup>2</sup> is a divalent hydrocarbon of 1 to 10 carbon atoms; n is 1, 2, 3), for example, γ-aminopropyltrimethoxysilane) is allowed to react with a monocarbonyl compound of formula II (R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> are a monovalent hydrocarbon of 1 to 10 carbon atoms or H where both of them are not H simultaneously) such as methyl isobutyl ketone to give the objective organosilicon compound having a ketimine structure of formula III where the remaining amino-functional silane content is reduced and the degree of oligomerization is lowered.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.05.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

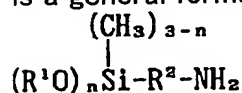
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

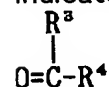
## CLAIMS

[Claim(s)]

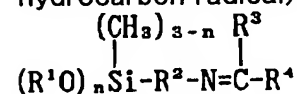
[Claim 1] Under existence of the sulfuric anhydride salt of alkali metal or alkaline earth metal, it is a general formula [\*\* 1].



(-- the amino functionality alkoxysilane the monovalence hydrocarbon group of carbon numbers 1-4 and R<sup>2</sup> are shown by the bivalence hydrocarbon group of carbon numbers 1-10, and n is indicated to be for R<sup>1</sup> here by 1, 2, or 3), and a general formula [\*\* 2]



(-- here -- R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> -- the monovalence hydrocarbon group of carbon numbers 1-10, or the hydrogen atom which does not turn into a hydrogen atom simultaneously -- it is -- R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> -- a ream -- \*\*\*\* -- when annular, the mono-carbonyl compound shown by bivalence saturated hydrocarbon radical) of carbon numbers 5-10 is reacted -- making -- a general formula [\*\* 3]



It is the manufacture approach of the ketimine structure content organic silicon compound characterized by obtaining the ketimine structure content organic silicon compound shown by (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, and n are the same as the above here).

[Claim 2] The manufacture approach of the ketimine structure content organic silicon compound indicated to claim 1 whose sulfuric anhydride salt of alkali metal or an alkaline earth metal is anhydrous sodium sulfate.

[Claim 3] The manufacture approach of the ketimine structure content organic silicon compound indicated to claim 1 whose sulfuric anhydride salt of alkali metal or an alkaline earth metal is sulfuric anhydride magnesium.

[Claim 4] The manufacture approach of the ketimine structure content organic silicon compound indicated to claim 1 whose amino functionality alkoxysilane is gamma-aminopropyl trimethoxysilane.

[Claim 5] The manufacture approach of the ketimine structure content organic silicon compound indicated to claim 1 whose amino functionality alkoxysilane is gamma-aminopropyl triethoxysilane.

[Claim 6] The manufacture approach of the ketimine structure content organic silicon compound indicated to claim 1 whose mono-carbonyl compound is a methyl ethyl ketone.

[Claim 7] The manufacture approach of the ketimine structure content organic silicon compound indicated to claim 1 whose mono-carbonyl compound is an acetone.

[Claim 8] The manufacture approach of the ketimine structure content organic silicon compound indicated to claim 1 whose mono-carbonyl compound is methyl isobutyl ketone.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-247295

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/18	P			
B 0 1 J 27/053				
27/055				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-40988

(22) 出願日 平成6年(1994)3月11日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 山谷 正明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72) 発明者 高橋 正幸

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

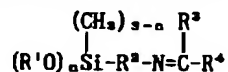
(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 アミノ官能性シランの残存量、活性アミノ基が少なく、オリゴマー度も低いケチミン構造含有有機けい素化合物を低いコストで容易に製造する方法を提供する。

【構成】 本ケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法は、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の無水硫酸塩の存在下に、アミノ官能性アルコキシシランと、モノカルボニル化合物とを反応させて、一般式



のケチミン構造含有有機けい素化合物を得る。

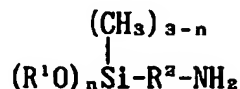
(R<sup>1</sup> は一価炭化水素基、R<sup>2</sup> は二価炭化水素基、  
R<sup>3</sup> , R<sup>4</sup> は一価炭化水素基または水素原子 n は 1, 2  
または 3)

(2)

## 【特許請求の範囲】

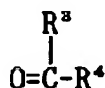
【請求項 1】 アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の無水硫酸塩の存在下に、一般式

【化 1】



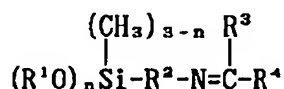
(ここに  $\text{R}^1$  は炭素数 1～4 の一価炭化水素基、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～10 の二価炭化水素基、 $n$  は 1、2 または 3) で示されるアミノ官能性アルコキシシランと、一般式

【化 2】



(ここに  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  は炭素数 1～10 の一価炭化水素基または同時に水素原子とはならない水素原子で、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  が連がって環状となっている場合は炭素数 5～10 の二価飽和炭化水素基) で示されるモノカルボニル化合物とを反応させて、一般式

【化 3】



(ここに  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $n$  は上記に同じ) で示されるケチミン構造含有有機けい素化合物を得ることを特徴とするケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【請求項 2】 アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の無水硫酸塩が無水硫酸ナトリウムである請求項 1 に記載したケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【請求項 3】 アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の無水硫酸塩が無水硫酸マグネシウムである請求項 1 に記載したケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【請求項 4】 アミノ官能性アルコキシシランが  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランである請求項 1 に記載したケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【請求項 5】 アミノ官能性アルコキシシランが  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランである請求項 1 に記載したケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【請求項 6】 モノカルボニル化合物がメチルエチルケトンである請求項 1 に記載したケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【請求項 7】 モノカルボニル化合物がアセトンである請求項 1 に記載したケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【請求項 8】 モノカルボニル化合物がメチルイソブチルケトンである請求項 1 に記載したケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はケチミン構造含有有機け

2

い素化合物の製造方法、特にアミノ官能性シランの残存量、活性アミノ基が少なく、オリゴマー度も低いケチミン構造含有有機けい素化合物を低いコストで製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ケチミン構造を含有するオルガノアルコキシシランは従来から公知とされている(米国特許第 2,942,019 号明細書参照)が、このケチミン構造体についてはこの構造のままでは不活性でこのアミノ基は反応性を示さないが、湿気あるいは水分と接触すると容易に崩壊して 1 級アミノ基が再生され、アミノ基の反応性が復活するという特徴をもっている。

【0003】 したがって、これについてはこのものをエポキシ樹脂とポリアミド樹脂の混合系に添加して接着向上剤とする方法、またこれを硬化剤とすることが知られており(特公昭 57-11,582 号公報参照)、アミノシランと  $\beta$ -ジカルボニル化合物とを反応させて得たケチミン構造含有シランをポリウレタン樹脂の添加剤とする方法(特公平 2-19,866 号公報参照)、さらにはこのケチミン構造含有シランをエポキシ樹脂と変性シリコーン樹脂の混合系の接着向上剤、兼硬化剤とする方法(特開平 3-263,421 号公報)も知られている。

【0004】 そして、このケチミン構造含有オルガノアルコキシシランの製造方法としては、本発明者らが提案しているヒドロシリル化反応を応用する方法で、これは分子内にケチミン構造を有する有機不飽和化合物とヒドロアルコキシシランとを遷移金属化合物を触媒としてヒドロシリル化反応させるものであり(特開平 4-83439 号公報参照)、これにはまたアミノ官能性アルコキシシランとケトン化合物とを反応脱水させる方法(米国特許第 2,942,019 号明細書参照)も知られている。しかし、この前者の方法にはシランモノマーを純粋な物として得ることができるが、使用する原料が高価であるためにコストの高いものとなるし、後者の方法にはシッフ塩基(ケチミン構造部分)を形成する際、生成する水分がシラン化合物を加水分解するために、かなりの部分がオリゴマー化してしまうという本質的な欠点がある。

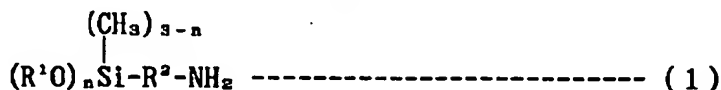
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そのため、このケチミン構造含有有機けい素化合物の製造については種々な試みがなされており、例えば有機溶媒を用いて共沸脱水する方法も知られているが、ベンゼンやシクロヘキサンなどの非極性溶媒を使用すると反応が完結せず、活性水素を有する原料のアミノ官能性シランが多量に残存するために、最終的には樹脂系に添加した場合、保存安定性が不良になるという不利があり、テトラヒドロフランのような極性溶剤中で反応させるときには共沸脱水のような手法が採れないので、反応中に水分が大量に存在するようになってオリゴマー化が著しく進行するという欠点がある。また、これについてはトルエン、キシレン、ベン

(3)

ゼンなどのような非極性溶媒中でモレキュラーシーブや無水硫酸マグネシウムなどの吸水剤を使用して、室温あるいは加熱下に反応させる方法も知られている（特公平 2-19,866号、特開平 3-263,421号公報参照）がこの場合には脱水反応の進行が遅くなり、原料のアミノ官能性シランが多量に残存するという欠点がある。

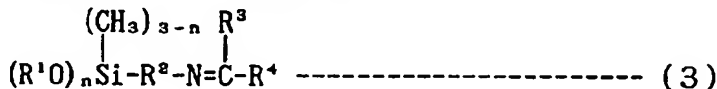
【0006】



（ここに $R^1$ は炭素数1～4の一価炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1～10の二価炭化水素基、 $n$ は1、2または3）で示されるアミノ官能性アルコキシシランと、一般式（2）※



（ここに $R^3$ 、 $R^4$ は炭素数1～10の一価炭化水素基または同時に水素原子とはならない水素原子で、 $R^3$ 、 $R^4$ が繋がって環状となっている場合は炭素数5～10の二価飽和炭★

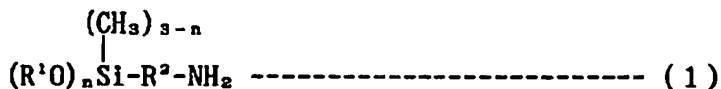


（ここに $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $n$ は上記に同じ）で示されるケチミン構造含有有機けい素化合物を得ることを特徴とするものである。

【0007】すなわち、本発明者らはケチミン構造含有有機けい素化合物の効果的な製造方法を開発すべく種々検討した結果、これについては上記した一般式（1）で示されるアミノ官能性アルコキシシランと一般式（2）で示されるモノカルボニル化合物とをアルカリ金属またはアルカリ土類金属の無水硫酸塩の存在下で反応させれば一般式（3）で示されるケチミン構造を含有するアルコキシシランを容易にかつ安価に得ることができることを見出し、この反応条件などについての研究を進めて本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0008】

【作用】本発明はケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法に関するものであり、これはアルカリ金属ある☆



で示されるもので、この $R^1$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 基などから選択される炭素数が1～4の一価飽和炭化水素基、 $R^2$ はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{10}-$

【化8】

\*【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、欠点を解決したケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法に関するものであり、これはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の無水硫酸塩の存在下に、一般式（1）の

【化4】

※の

【化5】

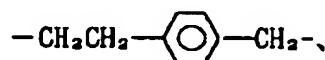
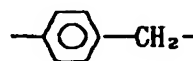
★化水素基）で示されるモノカルボニル化合物とを反応させて、一般式（3）

【化6】

☆いはアルカリ土類金属の無水硫酸塩の存在下に前記した一般式（1）で示されるアミノ官能性アルコキシシランと一般式（2）で示されるモノカルボニル化合物とを反応させることを特徴とするものであるが、これによれば目的とする一般式（3）で示されるケチミン構造を含有するアルコキシシランを容易に、しかもこの反応が脱水反応であることから安価に、アミノ官能性シランの残存量と活性アミノ基が少なく、オリゴマー度の低いものとして得ることができるという有利性が与えられる。

【0009】本発明によるケチミン構造含有有機けい素化合物の製造は前記した一般式（1）で示されるアミノ官能性アルコキシシランと一般式（2）で示されるモノカルボニル化合物とを反応させるものである。ここに使用されるアミノ官能性アルコキシシランは一般式（1）

【化7】



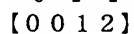
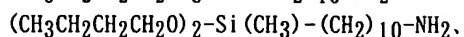
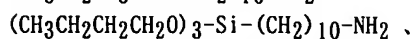
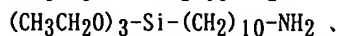
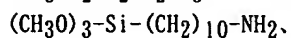
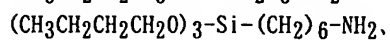
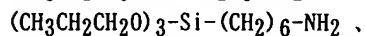
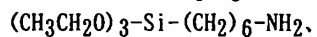
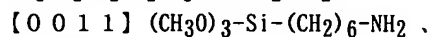
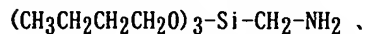
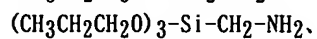
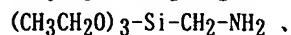
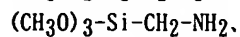
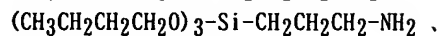
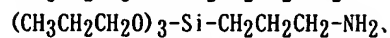
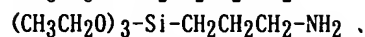
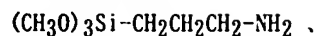
などで例示される炭素数1～10の二価炭化水素基、 $n$ は1、2または3であるものである。

50 【0010】このアルコキシシランとしては下記のもの

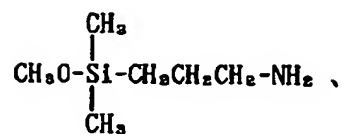
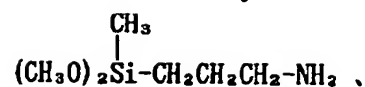
(4)

5

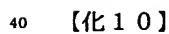
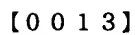
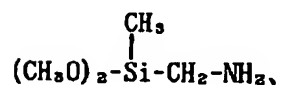
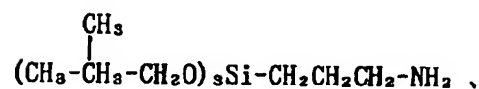
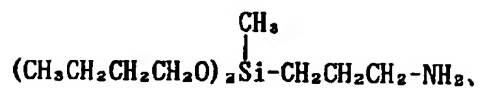
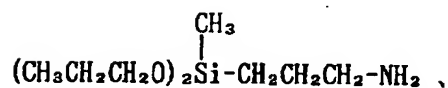
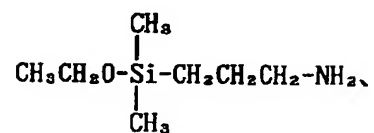
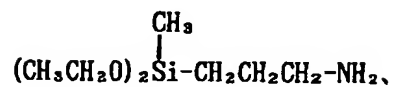
が例示される。



6

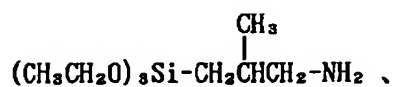
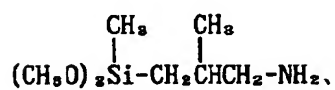
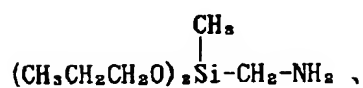
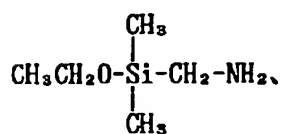
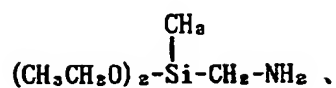
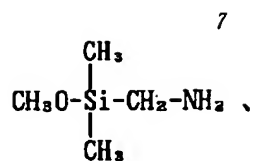


10



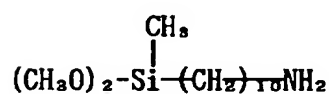
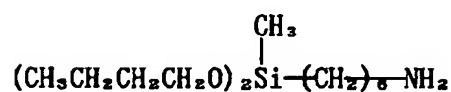
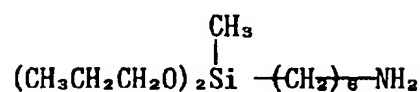
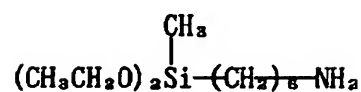
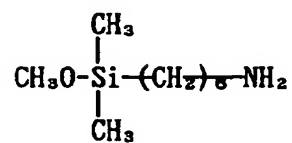
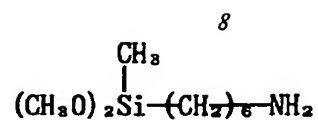


(5)



【0014】

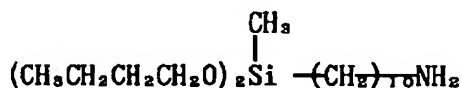
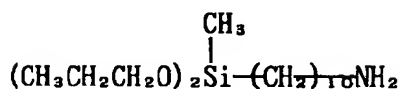
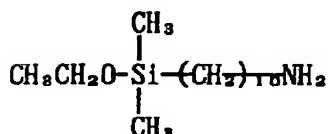
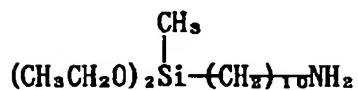
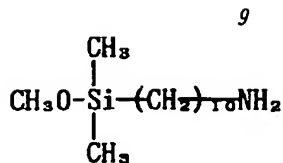
【化11】



【0015】

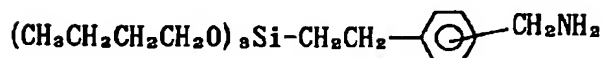
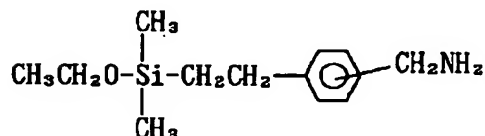
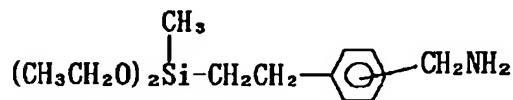
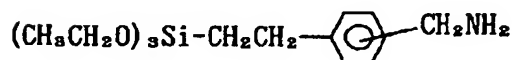
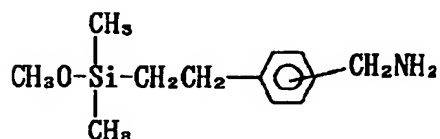
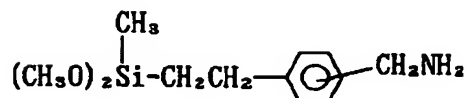
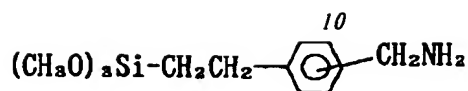
【化12】

(6)

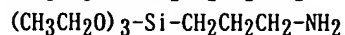
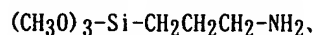


【0016】

【化13】



【0017】なお、これらの中では実用的には下記のもの  
40 のが好ましいものとされる。



【0018】また、ここに使用されるモノカルボニル化合物は一般式(2)

【化14】



で示されるもので、このR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はメチル基、エチル基、  
プロピル基、ブチル基、オクチル基などのアルキル基、

フェニル基、トリル基などのアリール基などの炭素数1  
50 ~10の一価炭化水素基、または水素原子であるが、R<sup>3</sup>、

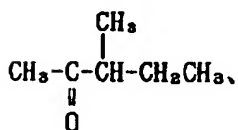
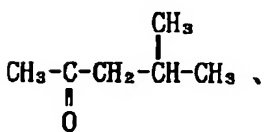
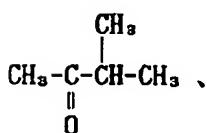
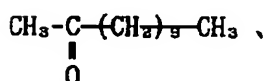
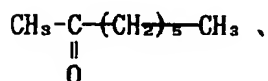
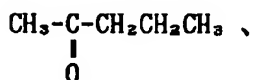
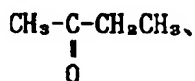
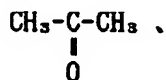
(7)

11

R<sup>4</sup>が連がって環状となっているときには炭素数5～10の二価飽和炭化水素基でこのR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同時に水素原子とはならないものであるが、これについては下記のものが例示される。

【0019】

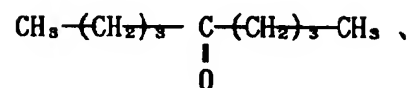
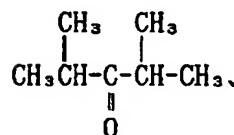
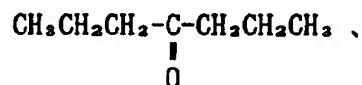
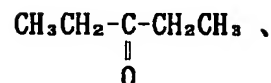
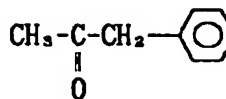
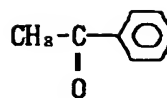
【化15】



【0020】

【化16】

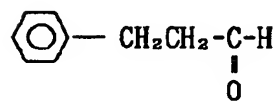
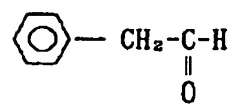
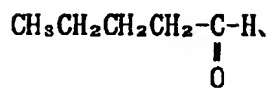
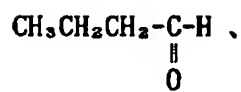
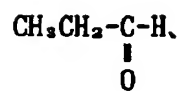
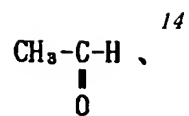
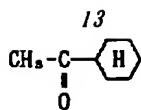
12



30 【0021】

【化17】

(8)



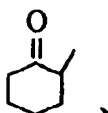
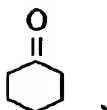
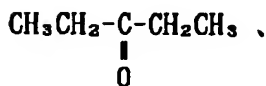
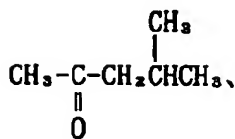
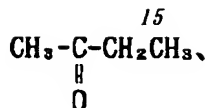
などが例示されるが、これらの中では

30 【化19】

【0022】

【化18】

(9)



で示されるものが特に好ましいものとされる。

【0023】本発明によるアミノ官能性アルコキシシランとモノカルボニル化合物との反応は反応時に使用するこれらのモル比、モノカルボニル化合物／アルコキシシランが1.0以下では活性アミノ基が残存し、有機樹脂に添加したときに増粘などの経時変化を起すし、このモル比率が10.0以上では製造時のポットイールドが低くなりすぎて、高コストとなるので、これは1.0～10.0の範囲とする必要があるが、この好ましいモル比率は1.2～5.0の範囲とされる。

【0024】また、このアミノ官能性アルコキシシランとモノカルボニル化合物との反応は脱水反応であるため、これには反応系に脱水剤を添加する必要があるし、したがってこれは吸水能力が高く、取り扱いも容易である、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ などのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の無水硫酸塩の存在下、特に無水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、無水 $\text{MgSO}_4$ の存在下とする必要があるが、この添加量は反応で生成してくる $\text{H}_2\text{O}$ を吸着するのに十分な量とすればよいということから、一般的にはアミノアルコキシシランとモノカルボニル化合物の合計量の2重量%以上、好ましくは5%以上とすればよい。

【0025】なお、この反応温度については、脱水剤の水分吸着機構が一種の水分吸着⇌水分放出という平衡状

16

態にあり、高温側では若干水分放出量が低温側と比較して多くなるし、高温域で合成を行なうとこの放出水分によってアルコキシ基が加水分解を受け、好ましくないので、 $-30 \sim 150$ ℃の温度範囲、好ましくは $0 \sim 80$ ℃の範囲とすることがよい。

【0026】また、この反応は湿気があると反応生成物が加水分解してしまうために、これは窒素、アルゴンなどの不活性ガス下で行なう必要があるし、この反応はトルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、エチレンクロ  
10 ライド、クロロホルム、トリクロロエチレン、シクロヘキサンなどの活性水素を含まない有機溶媒の存在下で行なってもよいが、これは低極性であるために反応速度を低下させ、最終的には反応が完結せず、活性アミノ基が残存するおそれがあるので、この有機溶媒はできれば使用しないほうがよい。

【0027】この反応は上記した反応条件下で行なわれるが、この反応系においては脱水剤から水分が平衡状態で放出され、アルコキシ基がさらに加水分解を受けるので、反応終了後は可能な限り脱水剤を早く系からろ過な  
20 どの手段で除くことがよい。

【0028】目的とするケチミン構造含有有機けい素化合物は上記したアミノ官能アルコキシシランとモノカルボニル化合物を脱水剤の存在下に反応させることによって得ることができるが、この反応ではこのケチミン構造含有有機けい素化合物はこのけい素化合物のアルコキシ基が加水分解・縮合して生成するアルコキシシランオリ  
30 ゴマーとの混合物として取得されるので、このものはついでこのアルコキシシランオリゴマーを蒸留により分離することがよい。

【0029】

【実施例】つぎに本発明の実施例、比較例をあげる。

#### 実施例 1

窒素ガス導入口、温度計、ジムロート型コンデンサーおよび滴下漏斗を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、メチルイソブチルケトン300g (3.0 モル) と硫酸マグネシウム 57g (4.0 モル) とを仕込み、窒素ガス気流下に室温でγ-アミノプロピルトリメトキシシラン268.5g (1.5 モル) をゆっくり滴下した。

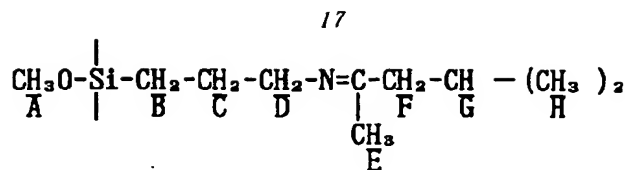
【0030】この反応系をゆっくり攪拌しながら室温で熟成を5時間継続したのち、直ちにろ別し、ろ液から低沸分を減圧下に80℃で留去したところ、淡黄色透明液体296gが得られたが、このものは粘度59cS、比重1.002、屈折率1.4590という物性を示した。

【0031】ついで、このものについて赤外線吸収スペクトル分析を行なったところ、 $\text{C}=\text{N}$ 結合( $1,656\text{cm}^{-1}$ )、 $\text{Si}-\text{OCH}_3$ 結合( $2,870$ 、 $1,190$ 、 $1,088\text{cm}^{-1}$ )の存在が確認されたが、 $\text{N}-\text{H}$ の吸収は認められず、また核磁気共鳴分析を行なったところ、下記の構造

【化20】

50

(10)



A : 4.1ppm (S、約 3.3~3.5 H)

B : 1.0~1.4ppm (m、2 H)

E : 2.33ppm (S、3 H)

C : 2.1~2.8ppm (m、7 H)

D : 2.1~2.8ppm (m、7 H)

F : 2.1~2.8ppm (m、7 H)

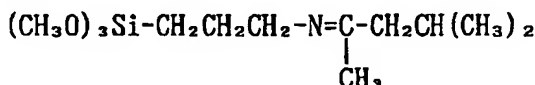
G : 2.1~2.8ppm (m、7 H)

H : 1.50ppm (d、6 H)

が確認され、この平均重合度は7~10程度であることが判った。

【0032】また、これについてはガスクロマトグラフィーを行なったところ、このものは

【化21】



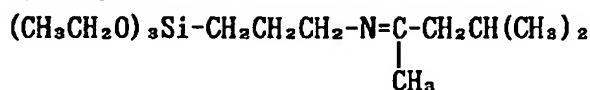
で示されるケチミン構造を含有するアルコキシシランであることが確認されたが、これにはそのアルコキシ基が加水分解・縮合したケチミン構造を有するアルコキシシランオリゴマーが混在していることが判ったので、これを蒸留により分離して、ケチミン構造含有アルコキシシランを得た。

【0033】また、このケチミン構造含有アルコキシシランについてはそのものに  $\text{CH}_3\text{MgI}$  を添加し、発生する  $\text{CH}_4$  ガスをガスビューレットを用いて捕捉し、定量してその活性水素量を測定したところ、3.75cc/gであり、反応率が0%のときの活性水素量が125.1cc/gであることから、この反応率は97.0%と算出された。

【0034】実施例2

実施例1におけるγ-アミノプロピルトリメトキシシランの代わりにγ-アミノプロピルトリエトキシシラン33.5g (1.5 モル) を用いたほか、他の条件は実施例1と同様にして同様の実験を行ったところ、粘度15.2cS、比重0.954、屈折率1.4464の淡黄色透明液体309gが得られたが、このものについて実施例1と同様に分析したところ、これは

【化22】



で示されるケチミン構造含有アルコキシシランであることが確認された。

【0035】なお、このものもこのアルコキシ基が加水分解・縮合したケチミン構造を有するアルコキシシラン

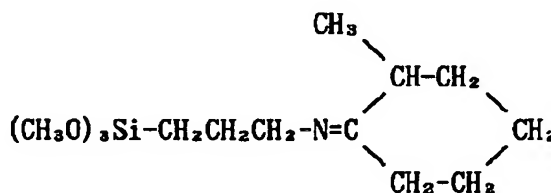
18

オリゴマーとの混合物であったことから、これを蒸留で分離したが、このものの反応率は95.7%であった。

【0036】実施例3

実施例1におけるメチルイソブチルケトンの代わりに2-メチルシクロヘキサノン336g (3.0 モル) を使用したほかは実施例1と同様に処理したところ、粘度4.4cS、比重1.530、屈折率1.4858の淡黄色透明液体362gが得られたが、このものについて実施例1と同様に分析したところ、これは

10 【化23】



で示されるケチミン構造含有アルコキシシランとそのアルコキシ基が加水分解・縮合したケチミン構造を有するアルコキシシランオリゴマーとの混合物であり、この混合物は平均重合度が3~4のものであることが確認された。

【0037】比較例1

実施例1の系にトルエンを600g添加して実施例1と同様に反応させたところ、粘度3.6cS、比重1.005、屈折率1.4347である液体245gが得られたが、このものは活性水素量が35.9cc/gであり、反応率が71.3%であることから、トルエンの添加は反応性を著しく低下させることが判明した。

【0038】比較例2

30 実施例1で使用した硫酸マグネシウムの代わりにトルエン600gを添加し、70~80℃で3時間反応を行なわせたところ、水およびトルエンを加熱留去したところ、粘度5.7cS、比重0.994、屈折率1.4399の淡黄色透明な液体268gが得られたが、このものは活性水素量が36.7cc/gであり、反応率は70.7%と低いものであり、共沸脱水法では反応に限界のあることが判明した。

【0039】

40 【発明の効果】本発明はケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法に関するものであり、これは前記したようにアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の無水硫酸塩の存在下に、一般式(1)で示されるアミノ官能性アルコキシシランと一般式(2)で示されるモノカルボニル化合物とを反応させて一般式(3)で示されるケチミン構造含有有機けい素化合物を得ることを特徴とするものであるが、これによればこの反応が脱水反応法であるために従来法に比べて低いコストで、アミノ官能性シランの残存量と活性アミノ基が少なく、オリゴマー度の低いケチミン構造含有有機けい素化合物を容易に得ることができるという有利性が与えられる。